

PAT-NO: JP02000150237A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000150237 A

TITLE: SPIN-VALVE STRUCTURE AND METHOD FOR MAKING SPIN-VALVE STRUCTURES

PUBN-DATE: May 30, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ATTENBOROUGH, KAREN	N/A
BOEVE, HANS	N/A
DE, BOECK JOHAN	N/A
JEAN-PIERRE, SURI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
INTERUNIV MICRO ELECTRONICA CENTRUM VZW	N/A
KU LEUVEN RESEARCH & DEVELOPMENT	N/A

APPL-NO: JP11197463

APPL-DATE: July 12, 1999,

PRIORITY-DATA: 9898870160 ( July 10, 1998)

INT-CL (IPC): H01F010/32, G11B005/39

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain strong magnetoresistive signals and high sensitivity in a low magnetic field by positioning a first free ferromagnetic layer on a conductive substrate with an insulating barrier layer in between.

SOLUTION: A selected sensor structure 1 deposited on a GaAs substrate 7 comprises two so-called free layers 3 of Co, and an AAF(Artificial AntiFerromagnetic) subsystem 4 is sandwiched between two Cu uncoupled layers 5. The AAF subsystem 4 comprises three Co layers 6 divided by Cu spacer layers 8. In order to enhance coupling between the Co layers 6, the thickness of the Cu spacer layers 8 is minimized. Preferably, the spacer layers 8 are a metal layer, an antiferromagnetic layer, an insulating layer, a semi-metal layer, a conductive semiconductor layer, any one of groups of combinations of them, or of any multilayer structure consisting of any layers from the groups.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-150237

(P2000-150237A)

(43)公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 F 10/32  
G 11 B 5/39

識別記号

F I

マーク (参考)

H 01 F 10/32  
G 11 B 5/39

審査請求 未請求 請求項の数42 OL 外国語出願 (全 40 頁)

(21)出願番号 特願平11-197463

(71)出願人 591060898

(22)出願日 平成11年7月12日 (1999.7.12)

アンテルユニヴェルシテール・ミクローエ  
レクトロニカ・サントリュム・ヴェー・ゼ  
ッド・ドゥブルヴェ

(31)優先権主張番号 98870160-3

INTERUNIVERSITAIR M  
ICRO-ELEKTRONICA CE

(32)優先日 平成10年7月10日 (1998.7.10)

NTERUM VZW  
ベルギー、ペー-3001ルーヴァン、カベル  
ドリーフ75番

(33)優先権主張国 ヨーロッパ特許庁 (E P)

(74)代理人 100062144

弁理士 青山 葵 (外1名)

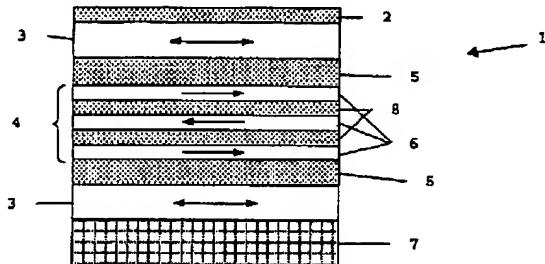
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スピンバルブ構造とその製造法

(57)【要約】

【課題】 低磁界で強い磁気抵抗信号と高感度が可能な新規な磁気的装置を提供する。

【解決手段】 本発明は、1つの観点では、第1と第2の自由な強磁性層とその間に位置されるスペーサーからなるスピンバルブ構造に関する。ここで、第1の自由な強磁性層は、基板の上に位置される。好ましい実施形態では、第1の自由な強磁性層は、基板の表面と直接に接触する。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1と第2の自由な強磁性層と、この第1と第2の自由な強磁性層の間に位置されるスペーサー層とからなり、前記の第1の自由な強磁性層は伝導性基板の上に両者の間に絶縁バリア層を介在させて位置されるスピンドル構造。

【請求項2】 請求項1に記載されたスピナバルブ構造において、前記の絶縁バリア層は、電気めっきの間に電気的輸送をするのに充分弱く、かつ、スピナバルブ構造の動作の間に、これらの層に電流を閉じ込めるのに十分高いバリアを提供するスピナバルブ構造。

【請求項3】 請求項1に記載されたスピナルループ構造において、前記のスペーサー層は、金属層、反強磁性層、絶縁層、半金属層または伝導性半導体層、またはそれらの組み合わせのグループの中の1つ、または、前記のグループの中の任意の層の任意の多層構造であるスピナルループ構造。

【請求項4】 第1と第2の自由な強磁性層と、この第1と第2の自由な強磁性層の間に位置されるスペーサー層とからなり、前記の第1の自由な強磁性層は基板の上に位置され、前記の第1の自由な強磁性層は、前記の基板の格子構造により影響される格子構造を備えるスピナーベルブ構造。

【請求項5】 請求項4に記載されたスピナルブ構造において、前記のスペーサー層は、金属層、反強磁性層、半金属層または伝導性半導体層、またはそれらの組み合わせのグループの中の1つ、または、前記のグループの中の任意の層の任意の多層構造であるスピナルブ構造。

【請求項6】 第1と第2の自由な強磁性層と、この第1と第2の自由な強磁性層の間に位置される反強磁性層、金属層、半金属層または伝導性半導体層とからなり、前記の第1の自由な強磁性層は、基板の上に位置され、この基板は、その上に形成される強磁性層とともに電気的バリアを形成するスピンドル構造。

【請求項7】 請求項6に記載されたスピナルバーブ構造において、前記の第1の自由な強磁性層は半導体基板の上に位置されるスピナルバーブ構造。

【請求項8】 請求項7に記載されたスピナルプ構造において、前記の第1の自由な強磁性層は前記の半導体基板と直接に接触するスピナルプ構造。

【請求項9】 請求項6に記載されたスピンドル構造において、前記の第1と第2の自由な強磁性層の間に、非磁性層をその間に挟む少なくとも2つの層からなる1続きの層が存在するスピンドル構造。

【請求項10】 請求項6に記載されたスピナブループ構造において、前記の第1と第2の自由な強磁性層の間に、人工反強磁性層または合成反強磁性層が存在するスピナブループ構造。

### 【請求項11】 請求項6に記載されたスピンバルブ構

10 自由な強磁性層は、第2の自由な強磁性層とは異なる保磁力と異方性の一方または両方を有するスピンドル構造。

【請求項14】 請求項6に記載されたスピンドル部構造において、前記の半導体基板の上に位置される前記の第1の自由な強磁性層は、第2の自由な強磁性層より大きな保磁力を有するスピンドル部構造

【請求項15】請求項6に記載されたスピナルレブ構造において、前記の第1の自由な強磁性層の磁気的性質と構造的性質は、第1の自由な強磁性層がその上に位置

20 される前記の基板の構造と前記の半導体基板の表面の条件の一方または両方により影響されるスピナルブ構造。

【請求項16】 請求項6に記載されたスピンドル部構造において、前記の第1の自由な強磁性層の磁気的性質と構造的性質は、前記の半導体基板の格子構造により影響されるスピンドル部構造。

【請求項17】 請求項6に記載されたスピンドル部構造において、前記の電気的バリヤは、ショットキーバリヤまたはトンネルバリヤであるスピンドル部構造

30 【請求項18】 請求項6に記載されたスピナバルブ構造において、前記の電気的バリやは、シャント電流を防止し、前記のスピナバルブ構造を、スピナバルブ構造の動作の間、電気めつき放電に対して保護するスピナバルブ構造。

【請求項19】 請求項6に記載されたスピナルレップ構造において、前記の反強磁性層はCu層と、それらの間にあるCo層とからなり、前記のCu層は、前記のCo層との間の磁気的結合を増加するのに十分薄いスピナルレップ構造。

40 【請求項20】 請求項6に記載されたスピナルブ構造において、前記の複数の反強磁性層は単独の固い層として動作するスピナルブ構造。

【請求項21】 請求項6に記載されたスピナルブ構造において、前記のスピナルブ構造は磁気メモリ装置の1部であるスピナルブ構造。

【請求項22】 請求項6に記載されたスピナルレブ構造において、前記の磁気メモリ装置は2より多いメモリ状態を有するスピナルレブ構造。

【請求項23】 請求項6に記載されたスピナルブ構造において、前記の磁気メモリ装置は、あらかじめ決め

られた大きさとパルス幅の電流パルスを用いてプログラムされる手段を備えるスピンドル構造。

【請求項24】 請求項6に記載されたスピンドル構造において、異なるメモリ設定のため、前記の電流パルスは一定の大きさであり、パルス幅が可変であるスピンドル構造。

【請求項25】 請求項6に記載されたスピンドル構造において、異なるメモリ設定のため、前記の電流パルスは可変であり、パルス幅が一定であるスピンドル構造。

【請求項26】 前記のスピンドル構造を基板の上に電着するステップを有する、スピンドル構造の製造法。

【請求項27】 請求項26に記載された方法において、前記のスピンドル構造は、第1の自由な強磁性層を有していて、前記の基板は前記の第1の自由な強磁性層とのバリヤを形成している方法。

【請求項28】 請求項27に記載された方法において、前記の第1基板は半導体基板である方法。

【請求項29】 請求項26に記載された方法において、前記の電着のステップは、半導体基板上への第1の強磁性層の電着のステップ、前記の第1の強磁性層上へのスペーサー層の電着のステップ、前記の第2の非磁性層上への第2の強磁性層の電着のステップからなる方法。

【請求項30】 請求項26に記載された方法において、前記の電着のステップは、半導体基板上への第1の強磁性層の電着のステップ、前記の第1の強磁性層上への第1の非磁性層の電着のステップ、前記の第1の非磁性層上への反強磁性層、金属層、半金属層または伝導性半導体層の電着のステップ、前記の反強磁性層上への第2の非磁性層の電着のステップ、前記の第2の非磁性層上への第2の強磁性層の電着のステップからなる方法。

【請求項31】 請求項30に記載された方法において、前記のスピンドル構造は、第1の自由な強磁性層を有していて、前記の基板は前記の第1の自由な強磁性層とのバリヤを形成している方法。

【請求項32】 請求項30に記載された方法において、前記の電着のステップは、1つの電解質浴において実行される方法。

【請求項33】 請求項30に記載された方法において、前記の電解質はいくつかの元素からなり、この元素は、前記の電着ステップの前に、希望の表面構造を選択または変更される方法。

【請求項34】 請求項33に記載された方法において、前記の半導体構造の表面構造は希望の表面構造に選

択または変更される方法。

【請求項35】 請求項26から34までのいずれかの請求項の方法により得られる請求項1から25までのいずれかの請求項に記載されたスピンドル構造の、位置、距離または移動の検出のための無接触の検出素子としての使用。

【請求項36】 請求項26から34までのいずれかの請求項の方法により得られる請求項1から25までのいずれかの請求項に記載されたスピンドル構造の、角度位置の検出のための検出素子としての使用。

【請求項37】 請求項26から34までのいずれかの請求項の方法により得られる請求項1から25までのいずれかの請求項に記載されたスピンドル構造の、多層構造の抵抗の変化をとおしての物理的パラメータの間接測定のための検出素子としての使用。

【請求項38】 請求項26から34までのいずれかの請求項の方法により得られる請求項1から25までのいずれかの請求項に記載されたスピンドル構造の、磁気的ランダム・アクセス・メモリをつくる磁気メモリ回路における磁気的装置としての使用。

【請求項39】 請求項26から34までのいずれかの請求項の方法により得られる請求項1から25までのいずれかの請求項に記載されたスピンドル構造の使用において、前記の磁気的装置が多値メモリを備えることを特徴とする使用。

【請求項40】 請求項26から34までのいずれかの請求項の方法により得られる請求項1から25までのいずれかの請求項に記載されたスピンドル構造の、論理装置における論理ゲートの素子としての使用。

【請求項41】 請求項26から34までのいずれかの請求項の方法により得られる請求項1から25までのいずれかの請求項に記載されたスピンドル構造の、電流が前記のバリヤにより面内に閉じ込められている使用。

【請求項42】 請求項26から34までのいずれかの請求項の方法により得られる請求項1から25までのいずれかの請求項に記載されたスピンドル構造の、電流が前記のバリヤに印加される電圧により前記のバリヤを超えることができる使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スピンドル構造を有する磁気的装置の構造と製造に関する。

【0002】

【従来の技術】巨大磁気抵抗(GMR)効果は従来から知られている。これは、読み書き用磁気抵抗ヘッドにおける応用や磁気センサについて大きな関心が集まっている。GMR磁気的多層は強い結合(coupling)特性としたがって高い飽和磁界を示す。多層または超格子は、多数の強磁性層と反強磁性層である。強磁性層は結合されることも結合されないこともある。最近、単独浴の電着

または電気めっきの技術がGMR多層の生産のための魅力的な方法であることをいくつかの研究グループが示した (W. Schwarzacher and D.S. Lashmore, Giant magnetoresistance in electrodeposited films (電着された膜における巨大磁気抵抗), IEEE-Trans. Magn., 32 (1996) 3133-53)。上述の高い飽和磁界のため、電着/電気めっきの多層は、低磁界での検出のためには魅力がない。電着された多層においてこれまで得られた最大の感度は0eあたり0.1%であった (R. Hart, M. Alper, K. Attenborough and W. Schwarzacher, Giant magneto resistance in Ni-Co-Cu/Cu superlattices electrodeposited on n-type (100) GaAs substrates (n型 (100) GaAs基板のうえに電着されたNi-Co-Cu/Cu超格子における巨大磁気抵抗), Proc. 3rd International Symposium on Magnetic Materials, Processes and Devices, Electrochem. Soc. Proc., 94 (1994) 215-221)。もし将来の磁界検出装置のための適当な生産技法として電着が考慮されるなら、より低いスイッチ磁界でより高い感度が達成されねばならない。当業界における電着または電気めっきは、通常、電気伝導性の種層 (たとえばCu) のうえで起こる。もしこの種層が除去できないなら、電着または電気めっきがされた材料の磁気抵抗の性質を測定するとき、電流シャントと信号損失の問題が生じる。スピニバルブ構造を備えた新しい磁界センサが知られている。これらの構造は、より低い磁界でより高い磁気抵抗 (MR) 信号と高い感度という長所がある (J.C.S. Kools, Exchange-Biased Spin-Valves for Magnetic Storage (磁気記憶のため交換でバイアスされるスピニバルブ), IEEE Trans. Magn., 32 (1996) 3165-3138)。そのような特徴の組み合わせは、多くの検出用途において重要である。これらの効果を示す膜の生産は、通常スパッター法により達成される。スピニバルブは、異なる保磁力の2つの強磁性 (FM) 層の間にサンドイッチされた非磁性の薄いスペーサー層を伴う構造である。磁気材料の保磁力は、磁界 (または電界) が外部から印加されたときの磁界の方位の変化に対する抵抗を反映する。スパッター法によるスピニバルブにおいて、これは、層の厚さを異ならせることや異なる材料を用いることや、1つの層を反強磁性 (AF) 層にピン止めして他の磁気層を自由に回転させることにより達成できる。強磁性層の磁界の整列は、外部印加磁界に依存して、反平行 (高抵抗状態) から平行 (低抵抗状態) に変化する。典型的な反強磁性材料、たとえばFeMnまたはNiO、を置き換えるために用いられるスピニバルブの設計における最近の進歩は、人工反強磁性または合成反強磁性サブシステム (AAFまたはSyAF) を用いることである (H.A.M. van den Berg, W. Clemens, G. Gieres, G. Rupp, W. Schelter and M. Vieth, GMR sensor scheme with artificial antiferromagnetic subsystem (人工反強磁性サブシステムを備えるGMRセ

ンサ・スキーム), IEEE Trans. Magn., 32 (1996) 4624-4626)) (J.L. Leal and M.H. Kryder, Spin-valves exchange biased by Co/Ru/Co synthetic antiferromagnets (Co/Ru/Co合成反強磁性体により交換でバイアスされるスピニバルブ), J. Appl. Phys. 83, 3720 (1997))。これらの新しいスピニバルブ構造は、AAFサブシステムからCuスペーサー層により分離されるFM層からなり、AAFサブシステムは、それ自体、強く結合する新規なCo/Cuのような2層またはCo/Ru/Coのような多層からなる。これらの構造の追加の長所は、腐食やより高い処理温度に対する抵抗がAF層に対し改善されたことである。特定のスピニバルブは、文献WO98/14793号に開示されている。

【0003】

【発明の目的】本発明の1つの目的は、低磁界で強い磁気抵抗信号と高感度が可能な新規な磁気的装置を提供することである。本発明の1つの目的は、その構造パラメータを変えることにより、好ましくはキャリヤ基板の適当な選択により、その性質が決定できる新規な磁気的装置を提供することと、その動作モードを変えることによりいくつかの目的で使用できる新規な磁気的装置を提供することである。本発明の1つの目的は、多値のメモリ容量を示すことができる新規な磁気メモリ装置を提供することである。本発明の1つの目的は、低磁界で強い磁気抵抗信号を検出でき高感度を有する新規な磁気センサの製造法を提供することである。本発明の1つの目的は、スピニバルブの新規な低コストの製造法を提供することである。

【0004】

【発明の概要】本発明は、第1の側面では、スピニバルブ構造は、第1と第2の自由な強磁性層と、この第1と第2の自由な強磁性層の間に位置されるスペーサー層とからなり、前記の第1の自由な強磁性層は伝導性基板の上に位置される。発明の好ましい実施形態では、この第1の自由な強磁性層は、基板の表面の上に直接に接触する。両者の間に絶縁バリア層を介在させて位置される。好ましくは、前記のスペーサー層は、金属層、反強磁性層、絶縁層、半金属層または伝導性半導体層、またはそれらの組み合わせのグループの中の1つ、または、前記のグループの中の任意の層の任意の多層構造である。これらの自由な強磁性層において、それらの磁界の方向は、好ましくは相互に独立に、外部の電界または磁界により変更できる。発明の好ましい実施形態では、第1と第2の自由な強磁性層は、異なる外部電界または磁界でスイッチできる。この自由な層の1つは、平行挙動をしてもよい、また、この自由な層の1つは、反平行挙動をしてもよい。好ましくは、スペーサー層は、人工反強磁性層または合成反強磁性層である。人工反強磁性層は、Cu層と、それらの間にあるCo層とからなり、Cu層は、Co層の間の磁気的結合を増加するのに十分薄い。

これらの層、または、 $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{1-x-y}$ 合金、または $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{X}_{1-x-y}$ 合金（ここにXはCr、V、Ni、Cu）は、単独の固い層として動作できる。前記の第1と第2の自由な強磁性層の一方または両方は、Coからなり、または、NiFeまたはCoFeからなる。好ましくは、前記の半導体基板の上に位置される第1の自由な強磁性層は、第2の自由な強磁性層より大きな保磁力を有する。好ましくは、基板は半導体基板である。この半導体基板はGaAs、Ge、Siまたはポリマーまたは他の任意の半導体基板である。前記の基板は、めっきを可能にするのに十分な伝導性であって、検出動作において検出電流が基板に入らないようにバリヤが形成される半導体（GaAsとSiを含む）または任意の基板であってよい。また、基板の選択は、半導体ポリマー、または、その上に電着される金属とショットキーバリヤ接触または他のバリヤ接触をするポリマーであってよい。別の形態では、高度にオーミックな層が基板の上にまず堆積される。こうして、絶縁トンネルバリヤにより強磁性層が基板から分離される。前記の第1の自由な強磁性層の磁気的性質と構造的性質は、その下に位置する半導体基板の表面構造と格子構造の一方または両方により影響される。基板の上への第1の自由な強磁性層の電着の先立つイオンポンプまたは他の方法による半導体表面構造の変化が、その上に成長される第1の自由な強磁性層の磁気的及び構造的性質を変化できる。好ましい実施形態では、第1の自由な強磁性層と半導体表面の間に電気的バリヤがある。この電気的バリヤは、ショットキーバリヤまたはトンネルバリヤであってよい。そのような電気的バリヤは、基板表面に第1の自由な強磁性層を電着する間に形成でき、シャント電流を防止でき、スピンドル構造を電気めっき放電に対して保護できる。しかし、このバリヤは、電着の間に必要なら電気的接触を与えるのに十分なほど弱い。前記のスピンドル構造は、磁気メモリ装置、好ましくは3以上のメモリ状態を有する磁気メモリ装置、として動作できる。この磁気メモリ装置は、あらかじめ決められた大きさとパルス幅の電流パルスまたは電圧パルスを用いてセットできる。異なるメモリ設定を達成するため、パルスは一定の大きさであり、パルス幅が可変であってもよく、または、大きさが可変であり、パルス幅が一定であってもよい。

【0005】また、本発明は、第1と第2の自由な強磁性層と、この第1と第2の自由な強磁性層の間に位置されるスペーサー層、好ましくは、反強磁性層、金属層、半金属層または伝導性半導体層とからなるスピンドル構造に関する。ここに、前記の第1の自由な強磁性層は伝導性基板の上に位置され、基板はその上に位置している強磁性層とバリヤを形成する。このバリヤは、基板上への強磁性層の電着の間に必要なら電気的接触を可能にするとともに、スピンドル構造の動作の間に、基板か

ら磁性層へのシャント電流または他の形の電子輸送を防止できるようなものである。また、本発明によれば、スピンドル構造は、第1と第2の自由な強磁性層と、この第1と第2の自由な強磁性層の間に位置される反強磁性層、金属層、半金属層または伝導性半導体層とからなり、この第1の自由な強磁性層は、その間に絶縁層を介在して、伝導性基板の上に位置される。この絶縁層は、第1の自由な強磁性層の、好ましくは電気めっきによる、電着の間に電気的輸送をするのに充分弱く、かつ、10スピンドル構造の動作の間に、これらの層に電流を閉じ込めるのに十分高いバリアを提供する。この動作の間に、バリヤは、ショットキーバリヤ、トンネルバリヤまたは高度にオーミックのバリヤとして動作する。さらに、本発明によれば、スピンドル構造は、第1と第2の自由な強磁性層と、この第1と第2の自由な強磁性層の間に位置されるスペーサー層とからなり、前記の第1の自由な強磁性層は基板の上に位置され、前記の第1の自由な強磁性層は、前記の基板の格子構造と同じ格子構造を備える。好ましくは、このスペーサー層は、金属層、反強磁性層、絶縁層、または、それらの組み合わせのグループの中の1つ、または、前記のグループの中の任意の層の任意の多層構造である。

【0006】発明の第2の側面は、前記のスピンドル構造を基板、好ましくは半導体基板、の上に電着するステップを有する、スピンドル構造の製造法である。好ましくは、前記の電着のステップは、半導体基板上への第1の強磁性層の電着のステップ、前記の第1の強磁性層上へのスペーサー層、好ましくは反強磁性層、金属層、半金属層または伝導性半導体層、の電着のステップ、前記の反強磁性層上への第2の強磁性層の電着のステップからなる。好ましい実施形態によれば、本発明の方法は、また、半導体基板上への第1の強磁性層の電着のステップ、前記の第1の強磁性層上への第1の非磁性層の電着のステップ、前記の第1の非磁性層上への反強磁性層、金属層、半金属層または伝導性半導体層の電着のステップ、前記の反強磁性層上への第2の非磁性層の電着のステップ、前記の第2の非磁性層上への第2の強磁性層の電着のステップからなる。また、別の実施の形態では、本発明は、半導体基板上への第1の強磁性層の電着のステップ、前記の第1の強磁性層上への非磁性層の電着のステップ、前記の非磁性層上への第2の強磁性層の電着のステップからなる。より好ましくは、前記の絶縁層は電気めっきステップにおいて製造される。好ましい実施形態において、前記の電着のステップは、1つの電解質浴において実行される。この電解質はいくつかの元素からなり、この元素は、前記の電着ステップの前に、希望の表面構造に選択または変更される。前記の方法は、さらに前記の半導体構造の表面構造は希望の表面構造に選択または変更されるステップを備える。半導体基板の表面構造は、イオンポンプまたは他の公

知の方法により変化できる。

【0007】本発明の第3の側面は、本発明のスピンドル構造の、以下に述べる多数の用途への好ましい使用である。発明の第1の側面は、上述の方法により得られる上述のスピンドル構造の、位置、距離または移動の検出のための無接触の検出素子としての使用である。発明の他の側面は、上述の方法により得られる上述のスピンドル構造の、角度位置の検出のための検出素子としての使用である。発明のさらに別の側面は、上述の方法により得られる上述のスピンドル構造の、多層構造の抵抗の変化をとおしての物理的バラメータの間接測定のための検出素子としての使用である。発明のさらに別の側面は、上述の方法により得られる上述のスピンドル構造の、磁気的ランダム・アクセス・メモリをつくる磁気メモリ回路における磁気的装置としての使用である。この磁気的装置は多値メモリを備えることができる。発明のさらに別の側面は、上述の方法により得られる上述のスピンドル構造の、論理装置における論理ゲートの素子としての使用である。発明のさらに別の側面は、上述の方法により得られる上述のスピンドル構造の、電流が前記のバリヤにより面内に閉じ込められる使用である。発明のさらに別の側面は、上述の方法により得られる上述のスピンドル構造の、電流が前記のバリヤに印加される電圧により前記のバリヤを越えることができる使用である。発明の任意の実施形態または側面の任意の組み合わせが実現でき、そして、そのようなスピンドル構造、生産法または使用は、好ましい装置を作り出す。また、上述の基板のいずれかは、キャリヤ基板の上に堆積されるそのような基板材料のそのような1つまたは複数の中間層であってもよい。

#### 【0008】

【発明の好ましい実施の形態の詳細な説明】以下、本発明の実施の形態及び例が以下に説明される。本発明による他の実施形態を当業者が容易に想到し製造できることは明らかであり、この発明の精神と範囲は添付の請求の範囲によってのみ制限される。発明の目的は、本発明において解決される。半導体基板または他の基板の上に堆積されたスピンドルは、基板とスピンドルとの間の絶縁層とともに、高感度の磁気センサを生じる。磁気センサは、基板の上のスピンドル構造の電着めっきで製造でき、低磁界で大きな磁気抵抗信号と高感度を有するセンサを提供できる。したがって、本発明によるプロセスは、電着工程を含んでいてもよい。電着は、通常、伝導性の種層、典型的にはCu、の上で生じる。もしこの種層が除去できないなら、センサが動作しているときに電着物の磁気抵抗の性質を測定するとき、電流シャントと信号損失の問題が生じる。この問題を避けるため、スピンドルは基板の上で成長され、これは、強磁性/基板の界面でのバリヤの生成により電流シャントを防止する。好ましくは、単独の浴を用いた電着技法が用いられ

る。単独浴電着技法の場合に電解質中に存在する元素からなるそうに限定されるので、AAFサブシステムの実行は、電着スピンドル構造を作るため、実行可能なオプションである。

【0009】(電着のための基板の選択)スピンドル構造は、多数の基板の上に成長できる。基板は、めっきを可能にするに十分なほど伝導性でなければならないが、しかし、検出動作において検出電流が基板に入らないようにならかのバリヤ(トンネルバリヤ、ショットキーバリヤまたは高抵抗層)が形成されねばならない。また、基板の選択は、半導体ポリマー、または、その上に堆積された金属とショットキー接触または他のバリヤ接触をするポリマーをも含む。別の方法では、高度にオーミックな層が基板の上に最初に堆積できる。基板の上にスピンドル構造を成長し、その間にバリヤを形成するアプローチは、構造における大きなシャント電流の問題を解決する。さらに、バリヤ接触はいくつかの電流範囲で電流はバリヤ接触を越えて流れるだけなので、バリヤ接触に印加される電圧に依存して、いくつかの動作モードを可能にする。高抵抗層としてのそのようなバリヤ接触の電着または電気めっきをすることは可能である。バリヤは、特定の場合には、回路における電力線または接地線における静電放電、スパイクなどの過渡現象による破壊または永久的な故障などの問題を減少することによりスピンドル構造部品の設計において特徴の追加を提案することにより、スピンドル構造を通じて大電流が流れることを防止できる他の長所を持つ。当業者にとって明らかのように、スピンドル構造の金属層における典型的な抵抗はミリオームまたはオームのオーダーである。ショットキーバリヤのような基板とスピンドルの間のバリヤ接触は、キロオームまたはメガオームのオーダーの接触抵抗を有することがある。半導体基板GaAsは、以下に説明する最良モードの説明において1例として使用される。この基板は、金属の多層と基板の間のバリヤ接触を提供する。半導体の上での成長は、他の長所を有する。Cuまたは他の標準的なテンプレート層に比べた基板構造および/または表面条件の相違により、半導体基板と接触する磁気膜の構造的性質と磁気異方性とは異なる。これは、磁気的性質を変更するための他のピン止め層または他の追加の金属の必要を無くす。半導体表面の上に直接に位置される強磁性層の構造(および保磁性)は、基板の構造により、および、基板の表面の条件(たとえば粗さまたは格子)により影響される。堆積の間の磁界の使用でさえ、除くことができる。このため、半導体基板は、あきらかに検出素子のいくつかの重要な性質を決定する。

【0010】(種層/テンプレート層なしで、かつ、除去エッチングまたはリフトオフなしでの堆積とサブミクロン構造の方法;スピンドル構造の成長法)堆積のための電圧は、絶縁バリヤをとおる/越えるキャリヤ輸送

11

を確実にするのに十分に高くする。バリヤに加えられる電圧がより低いので、検出動作において、磁気素子構造を通っての検出電流は、半導体基板に入らない。電着は、除去エッチングまたはリフトオフを用いる必要なしに、サブミクロン構造を提供できる。半導体基板の上の空洞部の中への電着のときに、犠牲層の必要はなしに、キャビティは、底からうずめられる。これは、空隙部の形成、または、少なくとも積層成長の欠損に導く可能性のある側壁成長の問題をなくす。これは、スピナーバルブ構造のため必須である。

【0011】(本発明の好ましい実施形態によるスピナーバルブ構造とその生産法の説明) 本発明の好ましい実施形態による装置は、図1の特徴により以下に説明される。GaAs基板(7)のうえに堆積された、選択されたセンサ構造(1)は、10nm厚のCoの2つのいわゆる自由な層(3)からなり、2つの4.8nm厚のCuの非結合層(5)によりAAF(人工反強磁性)サブシステム(4)がサンドイッチされる。AAFサブシステム(4)は、Cuスペーサー層(8)により分離される3つの2.7nm厚のCo層(6)からなる。これらのCo層(6)の間の結合を増加するため、Cuスペーサー層(8)の厚さは非常に薄くなければならず、この例では3.2nmである。最後に、この構造は、上部のCo層の酸化を防止するため4nm厚のCu層(2)でキヤップされる。こうして、対称的な様々なスピナーバルブ構造が使用され、この構造は、AAFサブシステムをサンドイッチする2つの自由な強磁性層と、サブシステムを強磁性層から分離するために使用される、より厚いCuスペーサー層とを有する。この場合、AAFサブシステムの内側のスペーサーCu層の厚さは、多層の磁気サブ層における結合を減少するように拡大される。この場合、硬い強磁性体の特性が達成される。AAF(人工反強磁性) (またはSyAF(合成反強磁性))を用いる長所は、腐食抵抗と処理温度に関して保持される。長方形部分が、n型(100)GaAs基板(AXTから $10^{18}$ cm<sup>-3</sup>のSiがドープされる)から切り出される。電気接触は、ウエハ一部分の背部とオーミック接触を介してなされ、縁は、カプトンテープにより覆われ、前洗浄工程と電着における溶液の漏れを防止する。電着の前に、NH<sub>3</sub>溶液における前処理と、それに続く脱イオン水における洗浄により、もとからある酸化物がGaAs基板から除去される。基板は、硫酸塩電解質(19)に直接におかれ、この電解質はCoとCuを含む(S.K.J. Lenczowski, C. Schoenenberger, M.A.M. Gijs, W.J. M. de Jonge, Giant magnetoresistance of electrodeposited Co/Cu multilayers (電着されたCo/Cu多層の巨大磁気抵抗), J. Magn. Mat., 148 (1995) 455-65)。電着の実験は、室温でpH 3.3で行われる。他の温度とpH値も同様に使用できる。標準の3電極めつきセル(11)が参照電極(17)としてのAg/AgCl

12

1、対向電極(23)としてのPtおよび作用電極(21)としての基板とともに使用される。以下に引用される全電極電位は参照電極に対して測定された。各金属イオンがその固有の特性堆積電位を有するので、ボテンシオスタット(15)により与えられる近似的な電位を選択することにより電着される層の組成を制御できる。今の場合、-0.55Vが純銅を堆積するために用いられ、-1.1VがCoを基にした磁気的層の堆積のために用いられる。堆積処理は、コンピュータ(13)で制御され、回路を流れる電流の監視と積分が可能になる。選択された電位が基板に印加されるとき、電荷が回路を流れ、ファラデーの法則により、露出されている堆積面積に依存して、堆積物の厚さを決定する。希望の厚さに対応する電荷に達すると、電位は自動的に次の層を堆積するために切り替えられる。

【0012】(発明の好ましい実施形態によるスピナーバルブ構造の性質) 前述の好ましい実施形態において説明されたスピナーバルブセンサ構造の磁気抵抗の性質が測定される。磁気輸送特性は、1.7kOeまで直流配置で4点プローブを用いて測定でき、交流勾配磁力計(AGFM)がスピナーバルブの磁化曲線の測定に使用できる。すべての測定は、室温でなされる。このスピナーバルブの磁気抵抗(MR)(実線)と、対応するヒステリシス曲線(点線)は、図3に示される。これらの曲線は、GaAsの好ましい結晶方位([110]方位)に対して45°の角度で測定される。磁気抵抗曲線は、磁界の関数として3つのほぼ別々の抵抗の大きさを示し、これは、これらの磁界でのヒステリシス挙動で観察されるように、多層構造でのよく定義された磁化の構成に対応する。これは以下に説明される。磁界が飽和(+2000e)から減少されるとき、強磁性層の間の整列が変更されない限り、抵抗は一定にとどまる。約-260eで、抵抗は、突然増加し、これは、Coの自由な強磁性層の1つがその磁界で切り換わるためである。この磁界は、上側の自由な強磁性層の保磁力に対応し、その磁化は、中間構造4の磁化と反強磁性的にすなわち反平行に並ぶ。これは、この磁界での全体の磁化における複数の強磁性層の異なる寄与を考慮してよりよく理解でき、その磁界で、強い減少がヒステリシス挙動において観測される。この転移における磁気抵抗の感度は0.32%/Oeに対応する。第2の自由な強磁性層が切り換わるとき、MR(=(R<sub>max</sub>-R<sub>0</sub>)/R<sub>0</sub>)は、-370e付近でその最大値の5.4%に達し、これは0.55%/Oeに対応する。2つの曲線における広い平坦領域は-37~-580eにある。磁界をさらに減らすと、抵抗は減少し、約-1000eで飽和する。もしサブ構造が真のAAF構造であるなら、磁化の応答において長いしづばを見ることが予期される。これが存在しないので、内部の層は強くは反強磁性結合をしていず、「単独の」硬い層として動作している。こうして、MRが飽和に達する

13

磁界は、この人工的に硬い層の平均保磁力に対応する。上述の構造は、より高い磁気抵抗効果に同等に寄与する2つの単純なスピナルバープとして視覚化できる。スピナに依存する散乱の界面の数が増加するにつれ、スピナに依存しない外部境界散乱の影響が減少する。また、上述の膜のGMRピーク位置、大きさ及び感度が測定試料の角度位置とともに強く変化することが観察され、図4は典型的な例を示す。最高の感度は、これまで、0.67%/Oeに達した。このMRの角度依存性は、強い面内異方性の証拠であり、これらの膜のユニークなスピナルバープ性質の原因である1つの因子であろう。また、これらの性質は、このスピナルバープ構造がセンサとしての使用に適当であることを示す。MRにおいて観察できるステップは、2つ自由な強磁性層の間の保磁力の差により生じる。保磁力の差に可能な説明は以下の通りである。

- ・ 基板の上の層の構造(粒子サイズ)
- ・ 半導体により誘起される磁気異方性。
- ・ 後に続く複数のCo層のCu量の勾配。

したがって、これらの保磁力は調整でき、センサの用途のための多くの可能性を開くものである。たとえば、もし2つの平坦領域が拡大されるなら、すなわち曲線が65°で記録されるなら、多値メモリが実現できる。他方、保磁力を合わせることにより、MRの磁化に対する単調な応答が可能であり、そうすると、これらの構造すなわち通常のスピナルバープ挙動の感度を劇的に増加する。

【0013】(本発明のスピナルバープ構造の使用)本発明によるスピナルバープ構造は、以下のように使用できる。

- 位置、角度または移動の検出のための無接触の検出素子。
- 角度位置の検出のための検出素子。
- 多層構造の抵抗の変化をとおしての物理的パラメータの間接測定のための検出素子。
- 過電圧または過電流による破壊に対する抵抗が増加する検出素子。
- 非常に小さい磁気ビットを有する磁気的ランダム・アクセス・メモリをつくるための磁気メモリ回路における磁気メモリ装置。
- 上述の詳細を用いて製造される磁気装置が論理

14

(ラッチ)ゲートにおいて使用されている論理装置。人工的反強磁性構造は、磁気素子がすでに有用であるとされているニューラルネットまたは他の将来の用途において使用される再コンフィギュレーションが可能な論理の製造について長所がある。十分に並んだ状態への急速な転移(この磁界範囲における構造の高感度)は、そのような素子がラッチ装置(メモリ機能またはしきい検出機能を持つ検出素子)または再コンフィギュレーションが可能な論理ゲートに使用されるとき、他の効果をもたらす。さらに、MR曲線における平坦部の数は、選択される数の入力に対する選択された論理機能を達成するために調整できる。典型的には、入力は、あらかじめ決められた大きさおよびパルス幅の電流パルスであり、ゲートセルにおける磁気素子に誘導結合をする伝導体をとおして送られる。磁気メモリ素子の多値は、電流パルスの大きさ(一定のパルス幅)または電流パルス幅(一定の大きさ)に対応する。また、本発明による磁気素子は、NiCrなどの高精度の抵抗体を置き換えまたは一体化される抵抗をもつOPアンプのフィードバック、フィルターワークまたは発振器の調整、MMIC回路におけるように、抵抗体の値の変化が回路の機能を変化するすべての用途に対して、メモリ機能をもつ調整可能な抵抗体として使用できる。調整は外部磁界を用いて行え、磁気素子の組み込まれたヒステリシスによりその値を保持する。軟磁性材料の場合、検出素子にバイアスを与えることが、一体化された電流線を用いて行える。スピナルバープの場合における自己バイアスは、考慮されねばならない(スピナルバープにおける電流は磁化状態したがって抵抗値を変える)。この効果は、電流の最大値を検出するために使用できる。

【図面の簡単な説明】

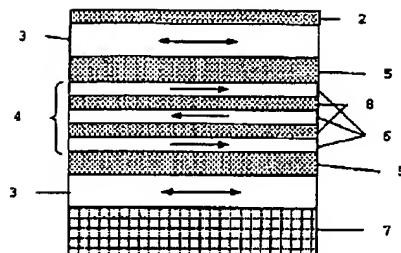
【図1】 本発明の1実施形態によるスピナルバープ構造の図式的な図

【図2】 電着のために使用される実験的装備の図式的な図

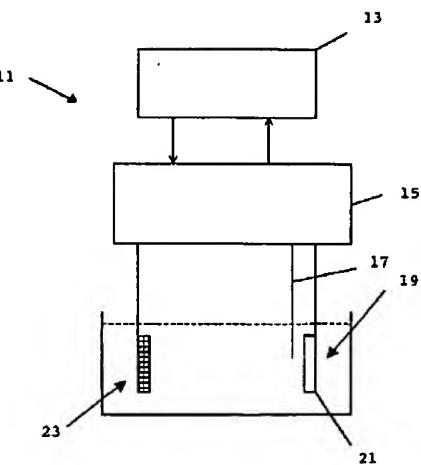
【図3】 45°で測定され、電着スピナルバープ構造のため印加される磁界の関数としての磁気抵抗とヒステリシスループの図

【図4】 GaAsの優先結晶方位に対して0°、45°、65°の角で測定された磁気抵抗曲線の図

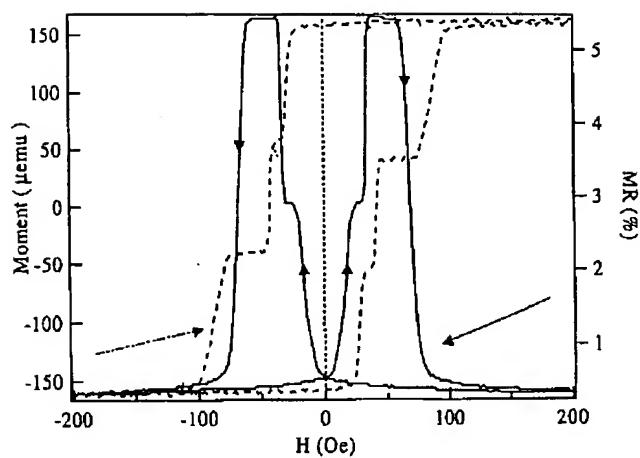
【図1】



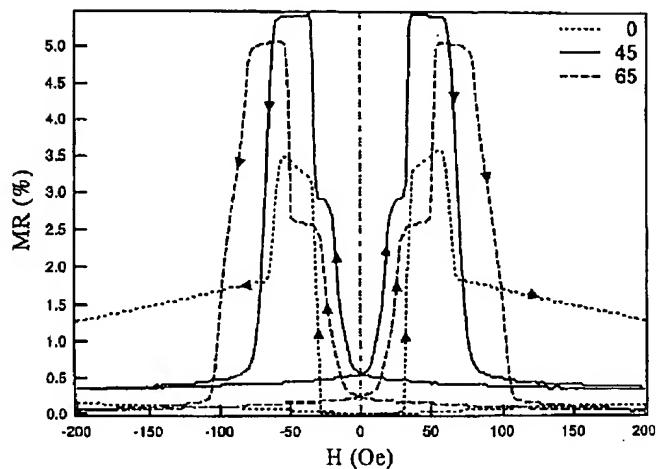
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(71)出願人 599098493

カー・イュー・ルーベン・リサーチ・アンド・ディベロップメント  
K. U. Leuven Research & Development  
ベルギー、バー-3000ルーベン、ベネデン  
ストラート59番、グロート・ベジェインホフ

(72)発明者 カレン・アッテンボロー

ベルギー-3001ルーベン、ワーフェルセバーン175/22番

(72)発明者 ハンス・ブーフェ

ベルギー-8940ウェルフィク、カペレストラート57番

(72)発明者 ヨ・デ・ブック

ベルギー-2861シント-カテレイネ・ワーフェル、ホーフストラート24番

(72)発明者 ジャン-ピエール・スリ

ベルギー-3360コルベークーロ、ブルーセムラーン21番

【外國語明細書】

SPIN-VALVE STRUCTURE AND METHOD FOR MAKING SPIN-VALVE  
STRUCTURES

Field of the invention

This invention relates to the structure and fabrication of magnetic devices having a spin-valve structure.

State of the art

The giant magnetoresistance (GMR) effect is known in the art. It is of large interest for applications in magnetoresistive read and write heads and for magnetic sensors. GMR magnetic multilayers exhibit strong coupling characteristics and thus high saturation fields. A multilayer or superlattice is a multitude of ferromagnetic and antiferromagnetic layers. The ferromagnetic layers can be coupled or uncoupled.

Recently several research groups have shown that the single bath electrodeposition or electrodeposition technique, is an attractive technique for the production of GMR multilayers (W. Schwarzacher and D.S. Lashmore, Giant magnetoresistance in electrodeposited films, IEEE-Trans. Magn., 32 (1996) 3133-53). Due to the above mentioned high saturation fields, these electrodeposited/electroplated multilayers are unattractive for low field sensing. The largest sensitivity so far obtained in electrodeposited multilayers has been 0.1% per Oe (R. Hart, M. Alper, K.

Attenborough and W. Schwarzacher, Giant magnetoresistance in Ni-Co-Cu/Cu superlattices electrodeposited on n-type (100) GaAs substrates, Proc. 3rd International Symposium on Magnetic Materials, Processes and Devices, Electrochem. Soc. Proc., 94 (1994) 215-221). If electrodeposition is to be considered as a suitable production technique for future magnetic field sensing devices, higher sensitivity at lower switching fields must therefore be achieved.

Electrodeposition or electroplating in the art usually takes place on a conductive seed layer, typically Cu. If this seed layer cannot be removed, problems of current shunting and signal loss occur when measuring the magnetoresistive properties of the electrodeposited or electroplated materials.

New magnetic field sensors having a spin-valve structure have been disclosed. These structures have the advantage of high magnetoresistance (MR) signals and high sensitivities at lower fields (J.C.S. Kools, Exchange-Biased Spin-Values for Magnetic Storage, IEEE Trans. Magn., 32 (1996) 3165-3184). Such combination of features is of importance for many sensing applications. The production of films, showing these effects, is usually achieved by sputtering techniques.

A spin-valve is a structure with a thin non-magnetic spacer layer sandwiched between two ferromagnetic (FM) layers, which have different coercivities. The coercivity of a magnetic material reflects the resistance to a change of the orientation of the magnetic field when a magnetic (or electric) field is externally applied. In sputtered spin-valves this can be achieved by having different layer thickness, different materials or by pinning one of the layers to an antiferromagnetic (AF) layer, leaving the other magnetic layer free to rotate. The magnetisation alignment of the ferromagnetic layers can be

changed from antiparallel (high resistance state) to parallel (low resistance state) depending on the externally applied magnetic field.

A recent advance in spin-valve design used to replace the typical AF materials, e.g. FeMn or NiO, has been the implementation of an artificial or synthetic antiferromagnetic subsystem (AAF or SyAF) (H.A.M van den Berg, W. Clemens, G. Gieres, G. Rupp, W. Schelter and M. Vieth, GMR sensor scheme with artificial antiferromagnetic subsystem, IEEE Trans. Magn., 32 (1996) 4624-4626) (J.L. Leal and M.H. Kryder, Spin-valves exchange biased by Co/Ru/Co synthetic antiferromagnets, J.Appl.Phys. 83, 3720 (1997)). These new spin-valve structures are comprised of a FM layer separated by a Cu spacer layer from the AAF subsystem, which itself consists of a few strongly coupled bilayers or multilayers such as Co/Cu bilayers or Co/Ru/Co respectively. They have an added advantage over the AF layers of improved resistance against corrosion and higher processing temperatures.

A specific spin-valve structure is disclosed in document WO98/14793.

#### Aims of the invention

A first aim of the present invention is to provide novel magnetic devices capable of high magnetoresistive signals and high sensitivities at low fields.

Another aim of the present invention is to provide a novel magnetic device of which the properties can be determined by varying its construction parameters, preferably by appropriate choice of a carrier substrate, and to provide a novel magnetic device that can be used for several purposes by varying its mode of operation.

Another aim of the present invention is to provide new magnetic memory devices that can show multi-value memory capacity.

A further aim of the present invention is to provide a novel method for producing a magnetic sensor capable of sensing high magnetoresistive signals and having high sensitivities at low fields.

Another aim of the present invention is to provide a novel low-cost fabrication method for spin-valve structures.

#### Summary of the invention

The present invention concerns in a first aspect a spin-valve structure comprising a first and a second free ferromagnetic layer and a spacer layer positioned between said first and second free ferromagnetic layers, and wherein said first free ferromagnetic layer is positioned on a substrate. In a preferred embodiment of the invention, said first free ferromagnetic layer is in direct contact with the surface of said substrate.

Advantageously, said spacer layer is an antiferromagnetic or metal or semimetal or conductive semiconductor layer or any combination thereof or any multiple layer structure of any of these layers.

In the free ferromagnetic layers, the orientation of the magnetic fields can be changed, preferably independently one of the other, with an externally applied electrical or magnetic field. The first and second free ferromagnetic layers, in a preferred embodiment of the present invention, can be switched at different externally applied electrical or magnetic fields. One of the free layers can have a parallel behaviour and one of the free layers can have an antiparallel behaviour.

Preferably, the spacer layer can be an artificial antiferromagnetic layer or a synthetic antiferromagnetic layer.

The artificial antiferromagnetic layer can comprise Cu layers and Co layers positioned therebetween, said Cu layers being thin enough as to increase magnetic coupling between said Co layers. These layers or any  $Co_xNi_yFe_{1-x-y}$  alloy or any  $Co_xFe_yX_{1-x-y}$  alloy (X being Cr, V, Ni, Cu) can act as a single hard layer.

Said first and/or second free ferromagnetic layer can comprise Co, but can also comprise NiFe or CoFe. Preferably, the first free ferromagnetic layer that is positioned on said semiconductor substrate has a higher coercivity than the other free ferromagnetic layer.

Preferably, the substrate is a semiconductor substrate. Said semiconductor substrate can be a GaAs or Ge or Si or a polymer or any other semiconducting substrate.

Said substrate can be either a semiconductor (including GaAs and Si) or any substrate that is conductive enough to allow plating but some barrier is to be formed so that in the sensing operation the sensing current does not enter the substrate. The substrate choice can also include a semiconducting polymer, or a polymer that makes a Schottky or other Barrier contact with a metal deposited thereon. In an alternative, a highly ohmic layer should be deposited first on the substrate. Thus, the ferromagnetic layer can be separated from the substrate by an insulating tunnelling barrier.

The magnetic and structural properties of said first free ferromagnetic layer can be influenced by the structure of the surface and/or the lattice structure of the semiconductor substrate on which it is positioned. Foregoing the deposition of the first free ferromagnetic

layer on the substrate, a change of the semiconductor surface structure by ion bombardment or any other method may change the magnetic and structural properties of the first free ferromagnetic layer that is grown thereon.

In a preferred embodiment, there is an electrical barrier between the first free ferromagnetic layer and the semiconductor surface. Said electrical barrier can be a Schottky Barrier or a Tunnel Barrier. Such electrical barrier can be formed while depositing said first free ferromagnetic layer on said semiconductor surface and can prevent shunting currents and protect said spin-valve structure against electrostatic discharge. This barrier however is weak enough to provide electrical contact if necessary during deposition.

Said spin-valve structure can act as a magnetic memory device, preferably a magnetic memory device having more than two memory states. Said magnetic memory device can be set using current or voltage pulses of predefined magnitude and pulse width. For achieving a different memory setting, the pulses can be of a fixed magnitude and a variable pulse width, or the pulses can be of a variable magnitude and a fixed pulse width.

The present invention also relates to a spin-valve structure comprising a first and a second free ferromagnetic layers and a spacer layer, preferably an antiferromagnetic or a metal or semimetal or conductive semiconductor layer, positioned between said first and said second free ferromagnetic layers wherein said first free ferromagnetic layer is positioned on a substrate forming a barrier with a ferromagnetic layer being positioned thereon. This barrier is such that it can prevent shunting currents or other forms of electrical transport from the substrate to the magnetic layers during operation of the spin-valve structure while allowing for electrical contact

if necessary during deposition of the ferromagnetic layer on the substrate. Such substrate can also be a polymer material.

Yet according to the present invention, also a spin-valve structure is disclosed, comprising a first and a second free ferromagnetic layers and an antiferromagnetic or a metal or semimetal or conductive semiconductor or insulating layer positioned between said first and said second free ferromagnetic layers, wherein said first free ferromagnetic layer is positioned on a conducting substrate with an insulating layer therebetween.

The insulating layer can be such that it is providing a barrier weak enough for having electrical transport during deposition of the first free ferromagnetic layer preferably by electroplating and high enough for confining electrical currents in the layers during operation of the spin-valve structure. During operation, the barrier is to act as a Schottky Barrier or a Tunnel Barrier or a High Ohmic Contact.

Further is disclosed, according to the present invention, a spin-valve structure comprising a first and a second free ferromagnetic layers and a spacer layer positioned between said first and said second free ferromagnetic layers, wherein said first free ferromagnetic layer is positioned on a substrate, said first free ferromagnetic layer having the same lattice structure as said substrate. Preferably, said spacer layer is one of the group of a metal layer, an antiferromagnetic layer, an insulating layer or any combination thereof or any multilayer structure of any of the layers of said group.

A second aspect of the present invention is a method for producing a spin-valve structure, comprising the step of electrodeposition or electroplating of said spin-valve structure on a substrate, preferably a semiconductor

substrate. Said step of electrodeposition preferably comprises the following steps:

- electrodeposition of a first ferromagnetic layer on a semiconductor substrate,
- electrodeposition of a spacer layer, preferably a first antiferromagnetic or metal or semimetal or conductive semiconductor layer on the first ferromagnetic layer, and
- electrodeposition of a second ferromagnetic layer on the antiferromagnetic layer.

According to a preferred embodiment, the method of the present invention can also comprise the steps of:

- electrodeposition of a first ferromagnetic layer on a semiconductor substrate,
- electrodeposition of a first nonmagnetic layer on the first ferromagnetic layer,
- electrodeposition of an antiferromagnetic or metal or semimetal or conductive semiconductor layer on said first nonmagnetic layer,
- electrodeposition of a second nonmagnetic layer on the antiferromagnetic layer,
- electrodeposition of a second ferromagnetic layer on the second nonmagnetic layer.

Yet in another preferred embodiment of the invention, the method can comprise the steps of:

- making an insulating layer on a conductive substrate,
- electrodepositing a first ferromagnetic layer on said insulating layer,
- electrodepositing a nonmagnetic layer on said first ferromagnetic layer,
- electrodepositing a second ferromagnetic layer on said nonmagnetic layer.

More preferably, said insulating layer is made in an electroplating step.

In a preferred embodiment, said electrodeposition steps are performed in a single electrolyte bath. Said electrolyte can comprises several elements, said elements being selected to be deposited by an applied electrodeposition voltage.

The method can further comprise a selection or a changing step of the surface structure of said semiconductor substrate prior to the electrodeposition step. The surface structure of the semiconductor substrate can be changed by ion bombardment or any other method known in the art.

A third aspect of the present invention is the advantageous use of the spin-valve structure of the present invention for a number of applications that are mentioned herebelow.

An aspect of the invention is the use of the spin-valve structure as described higher or obtainable by the method as described higher as a sensing element for contactless position, angle and/or movement sensing.

Another aspect of the use of the present invention is the use of any spin-valve structure as described higher or obtainable by any method as described higher as a sensing element for angular position sensing.

Another aspect of the use of the present invention is the use of any spin-valve structure as described higher or obtainable by any method as described higher as a sensing element for indirect measurement of physical parameters through the change in resistance of the multilayer structure.

Another aspect of the use of the present invention is the use of any spin-valve structure as described higher or obtainable by any method as described

higher as a magnetic device in a magnetic memory circuit for building a Magnetic Random Access Memory. Said magnetic device can have a multivalue magnetic memory.

Another aspect of the use of the present invention is the use of any spin-valve structure as described higher or obtainable by any method as described higher as an element of logic gates comprised in a logic device.

Another aspect of the use of the present invention is a method of operating any spin-valve structure comprising any barrier as described higher, whereby currents are confined in-plane by said barrier.

Yet another aspect of the use of the present invention is a method of operating any spin-valve structure comprising any barrier as described higher, whereby currents can cross said barrier due to increasing or decreasing the applied voltage over said barrier.

Yet any combination of any of the embodiments or aspects of the invention can be achieved and such spin-valve structures or methods of production or use will create advantageous devices. Also any of the substrates mentioned hereabove can be an interlayer or a multitude of such interlayers of such substrate materials being deposited on a carrier substrate.

#### Brief description of the figures

Figure 1 describes a schematic representation of a spin-valve structure according to a preferred embodiment of the present invention.

Figure 2 shows a schematic diagram of the experimental setup used for electrodeposition.

Figure 3 discloses the magnetoresistance and hysteresis loop, measured at 45°, as a function of applied field for an electrodeposited spin-valve structure.

In figure 4, magnetoresistance curves measured at angles of 0°, 45°, 65° with respect to the preferential crystal orientation in GaAs is shown.

Detailed description of several preferred embodiments of the invention

Embodiments and examples of the invention will be described herebelow. It is evident that the person skilled in the art will be able to imagine or make other embodiments according to the present invention, the spirit and the scope of this invention being limited only by the appended claims.

The aims of the invention are met in the present invention. A spin-valve deposited on a semiconductor substrate or any other substrate with an insulating layer between the substrate and the spin-valve results in a highly sensitive magnetic sensor. The production of a magnetic sensor can comprise the electroplating of a spin-valve structure on a substrate and can provide a sensor capable of high magnetoresistive signals and high sensitivity for low fields.

The process according to the invention thus can comprise an electrodeposition step. Electrodeposition usually takes place on a conductive seed layer, typically Cu. If this seed layer cannot be removed, problems of current shunting and signal loss occur when measuring the magnetoresistive properties of the electrodeposits when the sensor is in operation. To avoid this problem, the spin-valves are grown on a substrate, which eliminates the

current shunting through the formation of a barrier at the ferromagnetic/substrate interface.

Preferably, a single bath electrodeposition technique is used.

Since in the case of the single bath electrodeposition technique one is restricted to layers consisting of elements present in the electrolyte, the implementation of an AAF subsystem is a viable option in order to produce electrodeposited spin-valve structures.

Substrate choice for electrodeposition

The spin-valve structure can be grown on a number of substrates. The substrate is to be conductive enough to allow plating but some barrier (Tunnel Barrier, Schottky Barrier or Highly Resistive Layer) should be formed so that in the sensing operation, the sensing current does not enter the substrate.

Said substrate can be either a semiconductor (including GaAs and Si) or any substrate that is conductive enough to allow plating but some barrier is to be formed so that in the sensing operation the sensing current does not enter the substrate. The substrate choice can also include a semiconducting polymer, or a polymer that makes a Schottky or other Barrier contact with a metal deposited thereon. In an alternative, a highly ohmic layer could be deposited first on the substrate.

The approach of growing a spin-valve structure on a substrate with a barrier therebetween solves the problem of large shunting currents in the structure. The barrier contact further allows several modes of operation, depending on the voltage applied over the barrier contact, since current will only flow over the barrier contact for certain voltage ranges. It is possible to electrodeposit or to electroplate such a barrier contact

layer as a highly resistive layer, for example a resistive layer including insulating or highly resistive particles.

The barrier has another advantage in specific cases where it can prevent a large current to go through the spin-valve by deviating it into the substrate, hence offering an added feature in the design of spin-valve components by reducing the problem of breakdown or permanent failure due to transients such as Electrostatic Discharge or spikes on power and ground lines in circuits.

It is apparent to the person skilled in the art that the typical resistance in the metallic layers of the spin-valve structure are of the order of milliohms or ohms. A barrier contact between the substrate and the spin-valve such as a schottky barrier can have a contact resistance of the order of Kilohms or Megaohms.

The semiconductor substrate GaAs is used as an example in the best mode description described herebelow. This substrate provides a barrier contact between the metallic multilayer and the substrate. The growth on a semiconductor has other advantages. Through the difference of the substrate structure and/or surface conditions in comparison to Cu or other standard template layers, the structural properties and the magnetic anisotropy properties of the magnetic film in contact with the semiconductor substrate are different. This cancels the need for an additional pinning layer or other additional metal to change the magnetic properties. The structure (and thus the coercivity) of the ferromagnetic layer that is positioned directly on the semiconductor surface can be influenced by the structure of the substrate and by the condition of the surface of the substrate (for instance roughness or lattice). Even the use of a magnetic field during deposition can be avoided. Hence the semiconductor

substrate is clearly determining some of the important properties of the sensing element.

Method of deposition and sub-micron structures without seeding/template layer and without the need for subtractive etching or lift-off: method of growing the spin-valve structure.

The voltage for the deposition is to be high enough to ensure carrier transport through/across the insulating barrier. In sensing operation, the sense current through the magnetic element structure is not entering the semiconductor substrate because of the lower voltage applied across the barrier.

The electrodeposition can provide sub-micron structures without the need for subtractive etching or lift-off processes. When electrodepositing on the semiconducting substrate into a cavity, there is no need for a sacrificial layer and the cavity will be filled from the bottom up. This overcomes the problem of side-wall growth which may lead to void formation or at least a loss of the layer-by-layer growth, which is essential for spin-valve elements.

Description of a spin-valve structure and of the production process of a spin-valve structure according to a preferred embodiment of the invention

A device according to a preferred embodiment of the present invention is described herebelow according to the features of Fig. 1.

The chosen sensor structure (1), deposited on a GaAs substrate (7) consists of two so-called free layers of 10 nm Co (3) sandwiched around an AAF subsystem (4) by two 4.8 nm Cu uncoupling layers (5). The AAF subsystem (4) consists of three 2.7 nm Co layers (6) separated by Cu

spacer layers (8). To increase the coupling between these Co layers (6), the thickness of the Cu spacer layers (8) has to be very thin, in our case, 3.2 nm. Finally, the structure is capped with a 4 nm Cu layer (2) to prevent oxidation of the top Co layer.

Thus a symmetric variant spin-valve structure is used, having two free ferromagnetic layers sandwiched around a AAF subsystem, with a thicker Cu spacer layer being used to uncouple the free ferromagnetic layers from the subsystem.

In this case the thickness of the spacing Cu layers inside the AAF is enlarged so as to reduce the coupling in the magnetic sublayers of multilayer. In this case the characteristics of a hard ferromagnet are achieved. The advantages of using an AAF (or a SyAF) in terms of corrosion resistance and processing temperatures are preserved.

Rectangular pieces are cut from an n-type (100)-GaAs substrate (Si doped  $10^{18}$  cm $^{-3}$ , from AXT). Electrical contact is made via an ohmic contact to the back of the wafer pieces and the edges are covered with Kapton tape to prevent solution leakage during the pre-cleaning steps and the electrodeposition.

Prior to electrodeposition, native oxides are removed from the GaAs surface by pre-treatment in an NH<sub>3</sub> solution followed by rinsing in deionised water. The substrate is directly placed into a sulfate electrolyte (19), containing Co and Cu ions (see S.K.J. Lenczowski, C. Schoenenberger, M.A.M. Gijs, W.J.M. de Jonge, Giant magnetoresistance of electrodeposited Co/Cu multilayers, J. Magn. Mat., 148 (1995) 455-65). Deposition experiments are performed at room temperature and pH 3.3. Other temperatures and pH values can be used as well. A standard

three electrode plating cell (11) is used with Ag/AgCl as the reference electrode (17), Pt as a counter electrode (23) and the substrate as the working electrode (21). All electrode potentials quoted herebelow are measured with respect to the reference electrode. Since each metal ion has its own characteristic deposition potential it is possible to control the composition of the electrodeposited layers by choosing the appropriate potential provided by a potentiostat (15). In the present case, -0.55 V was used to deposit pure copper and -1.1 V for the deposition of the magnetic Co-based layer. The deposition process was computer controlled (13) enabling the current flowing through the circuit to be monitored and integrated. When a chosen potential is applied to the substrate, a charge flows through the circuit which determines, via Faraday's law, the thickness of the deposit depending on the exposed deposition area. Once the charge corresponding to the desired thickness has been reached, the potential is automatically switched to deposit the next layer.

Properties of the spin-valve structure according to the preferred embodiment of the invention

Magnetoresistive properties of the spin-valve sensor structure as disclosed in the preferred embodiment above are measured. Magneto-transport properties can be measured using a 4-point probe in a D.C. configuration up to 1.7 kOe and an alternating gradient field magnetometer (AGFM) can be used to measure the magnetisation curves of the spin-valves. All measurements are performed at room temperature. A magnetoresistance (MR) (full line) as well as the corresponding hysteresis curve (dotted line) of this spin-valve are shown in Fig. 3. These curves are measured under an angle of 45° with respect to the preferential

crystal orientation of the GaAs ([110] orientation). The magnetoresistance curve shows three almost discrete resistance levels as a function of the magnetic field, which corresponds to well defined magnetisation configurations in the multilayer structure, as can be seen in the hysteresis behaviour at those particular fields. This can be explained as follows.

Starting from saturation (+200 Oe) the magnetic field is decreased and as long as the alignment between the ferromagnetic layers is not altered, the resistance remains constant. At around -26 Oe the resistance abruptly increases which is due to one of the Co free ferromagnetic layers switching at that field. This field corresponds to the coercive field of the top free ferromagnetic layer whose magnetisation is now antiferromagnetically aligned, i.e. anti-parallel, with the magnetisation of the middle structure 4. This can be better understood by taking into account the different contributions of the ferromagnetic layers in the total magnetisation for this particular field, for which a strong decrease can be observed in the hysteresis behaviour. The sensitivity of the magnetoresistance during this transition corresponds to 0.32 %/Oe. When the second free ferromagnetic layer is switching, the MR  $((R_{max}-R_0)/R_0)$  reaches its maximum value of 5.4% at around -37 Oe, which corresponds to a sensitivity of 0.55 %/Oe. A rather broad plateau region in both curves ranges from -37 to -58 Oe. Upon decreasing the magnetic field further, the resistance decreases and becomes saturated at around -100 Oe.

If the substructure were a true AAF structure then one would expect to see a long tail in the magnetisation response. Since this is not present, the inner layers are not strongly AF coupled but are acting as a 'single' hard layer. Thus, the field at which the MR

reaches saturation corresponds to the mean coercive field of this artificially hard layer.

The structure thus described can be visualised as two simple spin-valves which are equally contributing to a higher total magnetoresistance effect, as the number of spin-dependent scattering interfaces is doubled while the influence of spin-independent outer boundary scattering is reduced.

It can also be observed that the GMR peak positions, size and sensitivity of the films strongly varies with the angular positioning of the measurement sample within the magnetic field and some typical examples of this are shown in fig. 4. The highest sensitivity reached so far is 0.67% per Oe. This angular dependence of the MR is evidence of a strong in-plane anisotropy, which might be one of the factors responsible for the unique spin-valve properties of these films. These properties also indicate that the presented spin-valve structure is suitable for sensor implementation.

The step that can be observed in the MR is caused by the difference in coercive field between both free ferromagnetic layers.

The possible explanations for the difference in coercivity are:

- Structure of the layer on the substrate (grain size)
- Magnetic anisotropy induced by the semiconductor
- Gradient in Cu-content of the subsequent Co layers

Accordingly these coercivities can be tailored and such therefore opens up many more possibilities for sensor application. For example, if both plateau regions are expanded, e.g. the curve recorded at 65°, a multi-value memory element could be realised.

On the other hand, by matching the coercivities, a monotonous response of MR with field is possible and such will dramatically increase the sensitivity of these structures, i.e., normal spin-valve behaviour.

Use of the spin-valve structure of the present invention

The spin-valve structure according to the invention can be used as:

- A sensing element for contactless position, angle and movement sensing
- A sensing element for angular position sensing
- A sensing element for indirect measurement of other physical parameters through the change in resistance of the multilayer structure.
- A sensing element with increased resistance against over-voltage or over-current breakdown.
- A magnetic memory element in a magnetic memory circuit for building a Magnetic Random Access memory with ultra-small magnetic bits.
- A logic device where the magnetic devices fabricated using the disclosed details are used in the logic (latching) gates. The artificial hard ferromagnet structure has certain advantages for the fabrication of re-configurable logic to be used in Neural Nets and other future applications, where magnetic devices are already claimed to be useful.

The quick transition to the fully aligned state (high sensitivity of the structure in this field range) adds another advantage when such elements are intended for use in latching devices (sensing elements with memory or threshold detection functions) and reconfigurable logic gates. Further, the number of plateaus in the MR curve can be tailored to achieve a chosen logic function

for a chosen number of inputs. The inputs will typically be current-pulses of a pre-defined magnitude and pulse-width, sent through a conductor which is inductively coupled to the magnetic element(s) in the gate-cell. The multiple values of the magnetic memory element can correspond to current-pulse magnitude (fixed pulse-width) or current-pulse width (fixed magnitude) values.

The magnetic elements according to the present invention can also be used as tuneable resistors with memory function for all applications where changing the value of a resistor can change the functioning of a circuit such as in the feedback of an Opamp, tuning of filters or oscillators, or MMIC circuits with integrated resistors to replace or to be integrated together with existing high precision resistors like NiCr. The tuning can be done with an external magnetic field and retains its value due to the built-in hysteresis of the magnetic element. In the case of soft magnetic materials, it can also be done with integrated current-lines, to bias the sensing elements. Self-biasing in the case of spin-valves must be taken into account (current in the spin-valve changes the magnetisation state and hence also the resistance value). This effect can be used to detect maximum values of currents.

CLAIMS

1. A spin-valve structure comprising a first and a second free ferromagnetic layers and a spacer layer positioned between said first and said second ferromagnetic layers, wherein said first free ferromagnetic layer is positioned on a conducting substrate with an insulating barrier layer therebetween.

2. The spin-valve structure as recited in claim 1, wherein said insulating layer is providing a barrier weak enough for having electrical transport during electroplating and high enough for confining electrical currents in the layers during operation of the spin-valve structure.

3. The spin-valve structure as recited in claim 1, wherein said spacer layer is one of the group of a metal layer, an antiferromagnetic layer, an insulating layer, a semimetal or conductive semiconductor layer or any combination thereof or any multilayer structure of any of the layers of said group.

4. A spin-valve structure comprising a first and a second free ferromagnetic layers and a spacer layer positioned between said first and said second free ferromagnetic layers, wherein said first free ferromagnetic layer is positioned on a substrate, said first free ferromagnetic layer having a lattice structure being influenced by the lattice structure of said substrate.

5. The spin-valve structure as recited in claim 4, wherein said spacer layer is one of the group of a metal layer, an antiferromagnetic layer or semimetal or a conductive semiconductor layer or any combination thereof or any multilayer structure of any of the layers of the group.

6. A spin-valve structure comprising a first and a second free ferromagnetic layers and an

antiferromagnetic or metal or semimetal or conductive semiconductor layer positioned between said first and said second free ferromagnetic layers, wherein said first free ferromagnetic layer is positioned on a substrate forming an electrical barrier with a ferromagnetic layer being deposited thereon.

7. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein said first free ferromagnetic layer is positioned on a semiconductor substrate.

8. The spin-valve structure as recited in claim 7, wherein said first free ferromagnetic layer is in direct contact with said semiconductor substrate.

9. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein between said first and said second free ferromagnetic layers, there is a sequence of layers comprising at least two magnetic layers with a nonmagnetic layer therebetween.

10. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein between said first and said second free ferromagnetic layers, there is an artificial antiferromagnetic layer or a synthetic antiferromagnetic layer.

11. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein said semiconductor substrate is a GaAs or a Si or a Ge or a SiGe substrate.

12. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein said first and/or second free ferromagnetic layer comprises a material chosen from the group consisting of Co, NiFe and CoFe or a mixture thereof.

13. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein the first free ferromagnetic layer is positioned on said semiconductor surface has a different coercivity and/or anisotropy than the second free ferromagnetic layer.

14. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein the first free ferromagnetic layer that is positioned on said semiconductor substrate has a higher coercivity than the second free ferromagnetic layer.

15. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein the magnetic and structural properties of said first free ferromagnetic layer are influenced by the structure of the substrate and/or the conditions of the surface of the semiconductor substrate on which it is positioned.

16. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein the magnetic and structural properties of said first free ferromagnetic layer are influenced by the lattice structure of the semiconductor substrate on which it is positioned.

17. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein said electrical barrier is a Schottky Barrier or Tunnel Barrier.

18. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein said electrical barrier prevents shunting currents and protects said spin-valve structure against electrostatic discharge during operation of the spin-valve structure.

19. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein said antiferromagnetic layer comprises Cu layers and Co layers positioned therebetween, said Cu layers being thin enough as to increase magnetic coupling between said Co layers.

20. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein said antiferromagnetic layers act as a single hard layer.

21. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein said spin-valve structure is a part of a magnetic memory device.

22. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein said magnetic memory device has more than two memory states.

23. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein said magnetic memory device has means for being programmed using current pulses of predefined magnitude and pulse width.

24. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein said for achieving a different memory setting, current pulses are of a fixed magnitude and a variable pulse width.

25. The spin-valve structure as recited in claim 6, wherein said for achieving a different memory setting, current pulses are of a variable magnitude and a fixed pulse width.

26. A method for producing a spin-valve structure, comprising the step of electrodeposition of said spin-valve structure on a substrate.

27. The method as recited in claim 26, wherein said spin-valve structure is having a first free ferromagnetic layer and wherein said substrate is forming a barrier with said first free ferromagnetic layer.

28. The method as recited in claim 27, wherein said first substrate is a semiconductor substrate.

29. The method as recited in claim 26, wherein said step of electrodeposition comprises the following steps:

- electrodeposition of a first ferromagnetic layer on a semiconductor substrate,
- electrodeposition of a spacer layer on the first ferromagnetic layer,
- electrodeposition of a second ferromagnetic layer on the second nonmagnetic layer.

30. The method as recited in claim 26, wherein said step of electrodeposition comprises the following steps:

- electrodeposition of a first ferromagnetic layer on a semiconductor substrate,
- electrodeposition of a first nonmagnetic layer on the first ferromagnetic layer,
- electrodeposition of an antiferromagnetic or metal or semimetal or conductive semiconductor layer on said first nonmagnetic layer,
- electrodeposition of a second nonmagnetic layer on the antiferromagnetic layer,
- electrodeposition of a second ferromagnetic layer on the second nonmagnetic layer.

31. The method as recited in claim 30, wherein said spin-valve structure is forming a first free ferromagnetic layer and wherein said substrate is forming a barrier with said first free ferromagnetic layer.

32. The method as recited in claim 30, wherein said electrodeposition steps are performed in a single electrolyte bath.

33. The method as recited in claim 30, wherein said electrolyte comprises several elements, said elements being selected for deposition by a predetermined applied electrodeposition voltage.

34. The method as recited in claim 33, wherein the surface structure of said semiconductor substrate is selected or changed to a desired surface structure prior to the electrodeposition step.

35. Use of the spin-valve structure as in any of the claims 1 to 25 or obtainable by the method as in any of the claims 26 to 34 as a sensing element for contactless position, distance and movement sensing.

36. Use of the spin-valve structure as in any of the claims 1 to 25 or obtainable by the method as in any of the claims 26 to 34 as a sensing element for angular position sensing.

37. Use of the spin-valve structure as in any of the claims 1 to 25 or obtainable by the method as in any of the claims 26 to 34 as a sensing element for indirect measurement of physical parameters through the change in resistance of the multilayer structure.

38. Use of the spin-valve structure as in any of the claims 1 to 25 or obtainable by the method as in any of the claims 26 to 34 as a magnetic device in a magnetic memory circuit for building a Magnetic Random Access Memory.

39. Use of the spin-valve structure as in any of the claims 1 to 25 or obtainable by the method as in any of the claims 26 to 34, characterised in that said magnetic device has a multivalue memory.

40. Use of the spin-valve structure as recited in any of the claims 1 to 25 or obtainable by the method as in any of the claims 26 to 34 as an element of logic gates comprised in a logic device.

41. A method of operating the spin-valve structure as recited in any of the claims 1 to 25, whereby currents are confined in-plane by said barrier.

42. A method of operating the spin-valve structure as recited in any of the claims 1 to 25, whereby currents can cross said barrier due to the applied voltage over said barrier.

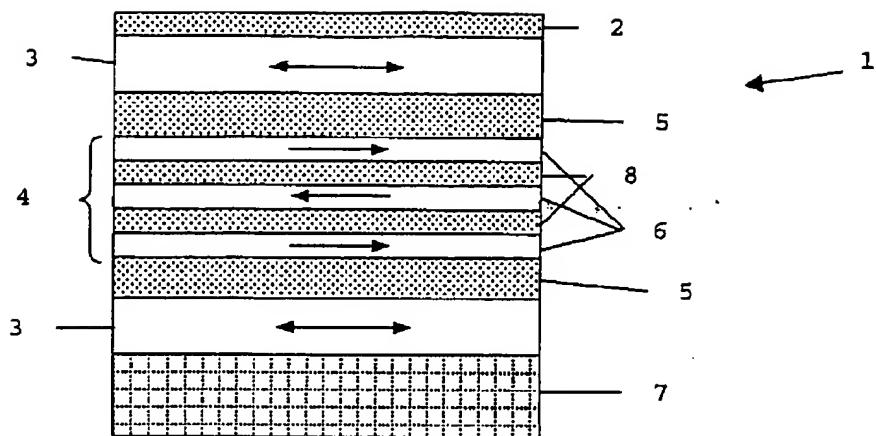


Fig. 1

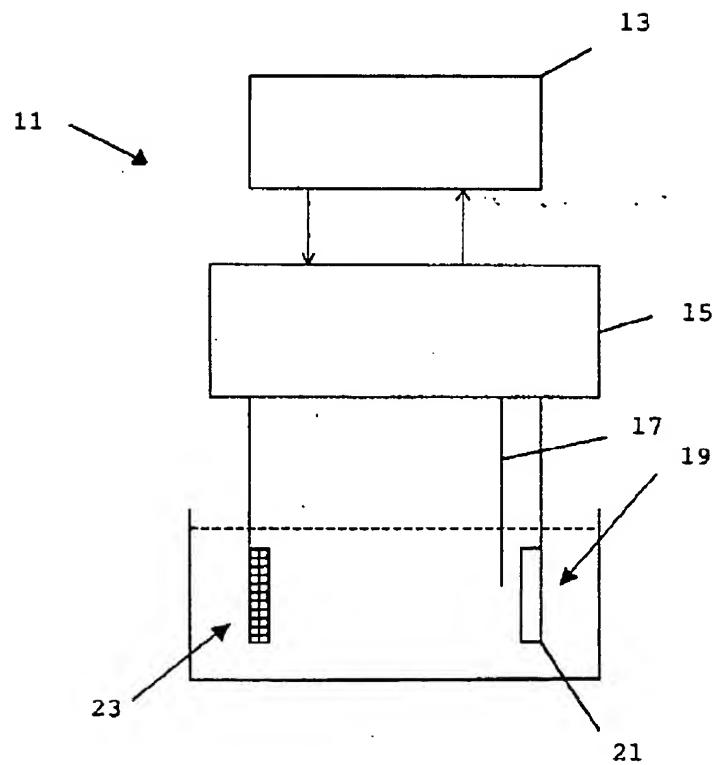


Fig. 2

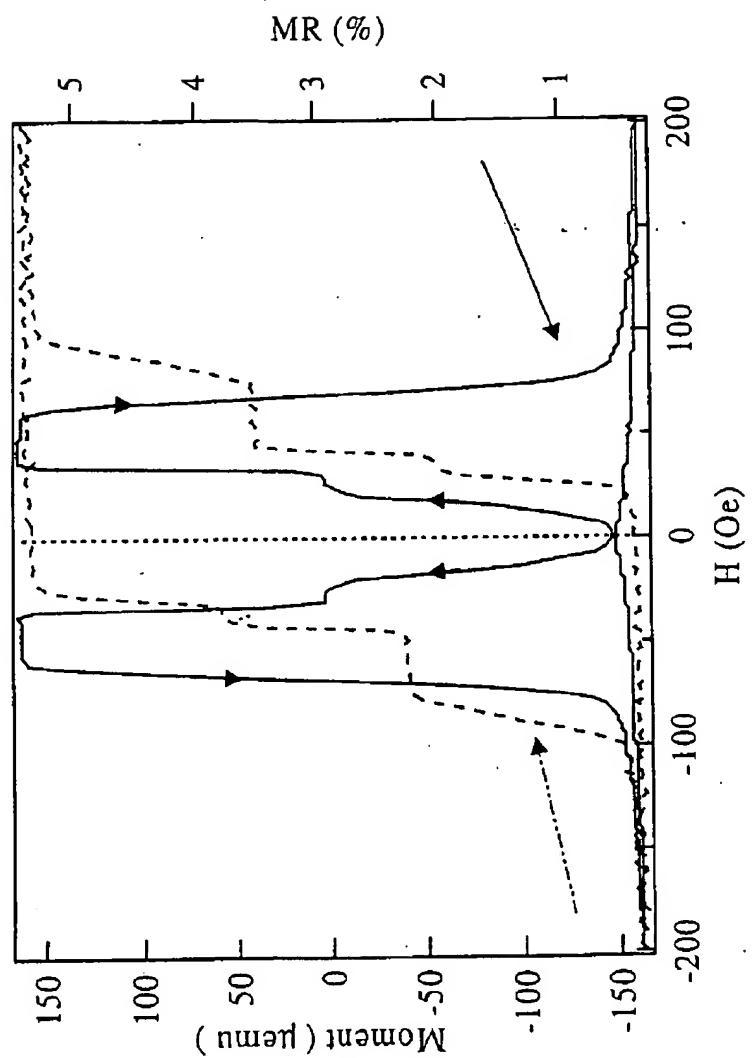


Fig. 3

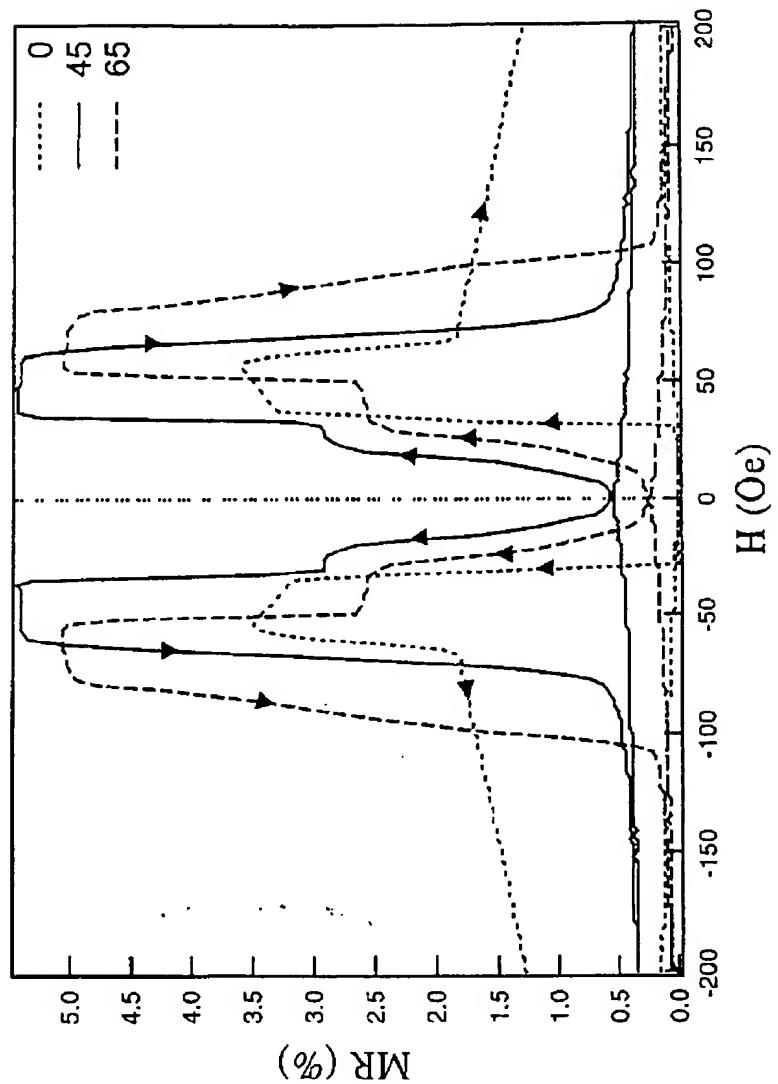


Fig. 4

ABSTRACTSPIN-VALVE STRUCTURE AND METHOD FOR MAKING SPIN-VALVE  
STRUCTURES

The present invention concerns in a first aspect a spin-valve structure comprising a first and a second free ferromagnetic layer and a spacer layer positioned between said first and second free ferromagnetic layer, and wherein said first free ferromagnetic layer is positioned on a substrate. In a preferred embodiment of the invention, said first free ferromagnetic layer is in direct contact with the surface of said substrate.

(Figure 1)